

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/031440 A1

(51) 国際特許分類: C23C 16/505, 16/52, 16/42, C08J 7/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012334

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 26 日 (26.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-287847 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP  
特願2003-282653 2003 年 7 月 30 日 (30.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 凸版印刷株式会社 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒110-0016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 掛村 敏明 (KAKEMURA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒110-0016 東京都台東区台

東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).  
鹿島 浩人 (KASHIMA, Hiroto) [JP/JP]; 〒110-0016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 辻野 学 (TSUJINO, Manabu) [JP/JP]; 〒110-0016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).

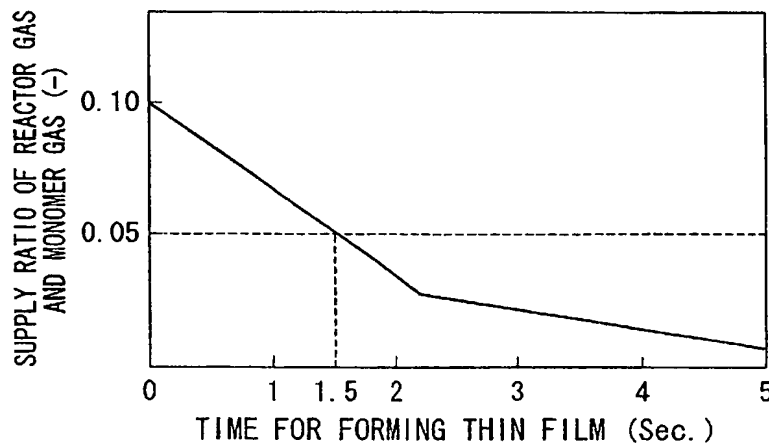
(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING THIN FILM, APPARATUS FOR FORMING THIN FILM, AND METHOD FOR MONITORING THIN FILM FORMING PROCESS

(54) 発明の名称: 薄膜成膜方法、薄膜成膜装置および薄膜成膜プロセスの監視方法



(57) Abstract: A method for forming an oxide thin film on a surface of a substrate wherein a gas mixture containing a monomer gas and an oxidative reaction gas is transformed into a plasma is characterized in that the gas mixture is converted into a plasma while changing the ratio of the supply rate of the monomer gas to that of the reaction gas in such a way that the ratio lies at least in a specific range. By this method, a thin film having properties such as a gas barrier property can be stably formed without variation. An apparatus employing such a method is also disclosed. A method for monitoring formation of a thin film is characterized in that whether a thin film having a desired film quality is formed or not is determined by measuring the intensities of the hydrogen alpha line and oxygen radiation emitted from the plasma during the formation of the thin film and comparing the measured values with their respective reference intensities at which a thin film having the desired film quality has been obtained. Consequently, whether a thin film being formed have a desired film quality or not can be determined during the process of formation. An apparatus employing such a method is also disclosed.

[続葉有]

WO 2004/031440 A1



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

モノマーガスと酸化性の反応ガスとを含有する混合ガスをプラズマ化し、基材の表面に酸化物からなる薄膜を形成する薄膜成膜方法において、

前記反応ガスに対する前記モノマーガスの供給流量比が少なくとも特定範囲を含むように、前記供給流量比を変化させながら混合ガスをプラズマ化することを特徴とする薄膜成膜方法および成膜装置としたことにより、ガスバリア性などの性能を有する薄膜をばらつきなく安定に形成することができる。

また、薄膜を成膜させる際にプラズマから放射される水素アルファ線および酸素放射線の強度を測定し、各強度を、所望の膜質の薄膜が得られたときの各放射線の標準強度とを比較し、所望の膜質の薄膜が成膜されているかどうかを判定することを特徴とする監視方法および薄膜成膜装置としたことにより、成膜される薄膜が所望の膜質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

## 明 細 書

## 薄膜成膜方法、薄膜成膜装置および薄膜成膜プロセスの監視方法

## 技術分野

本発明はプラスチック製容器などの基材に酸化物からなる薄膜を形成する薄膜成膜方法および成膜装置に関する。また本発明は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる薄膜成膜プロセスの監視方法および薄膜成膜装置に関する。

## 背景技術

プラスチック製容器は、強度、軽量性、成形性に優れ、低コストであって、さらに、割れ難く、再封も容易であることから、飲料、食品、トイレタリー用品、医薬品などの幅広い分野で包装、収納用に使用されている。

ところが、プラスチック製容器はこのような長所を有しているものの、酸素や二酸化炭素のような低分子ガスを透過するという短所、すなわち、ガスバリア性が低いという短所があり、容器内の内容物の種類によっては、これらのガスによってその品質が影響を受けてしまう場合があった。そこで、プラスチックのガスバリア性を向上させるために従来より種々の検討がなされ、そのなかでは、ガスバリア性の高い材料と安価で汎用性のある材料とを多層構造とし、これを容器に使用する方法が工業的に実施されている。

しかしながら、このように２種以上の異なる材料からなる多層構造材料は、リサイクル使用が難しく、使用後には廃棄せざるを得ない場合が多いため、環境面から問題があった。そこで、ガスバリア性の高い材料の使用量を、リサイクル使用に影響のない程度までできるだけ少なくすることも検討されているが、このような多層構造材料では、十分なガスバリア性を得られないことが多かった。

そこで、最近では、リサイクル性と、酸素、二酸化炭素、水蒸気などのガスバリア性とを両立させる方法として、汎用性プラスチックからなる容器の内表面に

ガスバリア性を有する薄膜を形成する方法が検討されている。このような薄膜成膜方法の1つとしては、プロセスガスをプラズマ化して化学反応させることにより、容器の内表面に薄膜を形成するプラズマ助成式CVD法がある。プラズマ助成式CVD法の具体的な方法としては、容器の外形とほぼ相似形の内形を有する中空状の高周波電極と、容器の内形とほぼ相似形の内部電極の間に容器を配置し、成膜する方法（例えば、特許文献1参照。）や、高周波電極と内部電極とをともに容器の表面からほぼ一定の距離として成膜する方法（例えば、特許文献2参照。）などが知られている。

特許文献1：特開平8-53117号公報

特許文献2：特開平8-175528号公報

しかしながら、このような方法で薄膜を形成した場合であっても、プラズマ化に使用するプロセスガス中の反応ガスとモノマーガスとの流量比を厳密に制御することが困難であり、その結果、十分なガスバリア性を有する薄膜を安定に形成できず、得られた容器ごとにガスバリア性がばらついてしまうという問題があった。さらには、形成された薄膜の柔軟性が不十分であって、容器の使用中等に薄膜にクラックが発生し、ガスバリア性が低下してしまうという問題などもあった。

また、プラスチック製容器ばかりでなく、例えばガラス製容器に対しても、ガラス中に含まれる鉛、カドミウムなどが内容物中への溶出することを抑制するためなどに、その内表面に薄膜を形成する場合があるが、その場合にも、薄膜を安定にばらつきなく形成することが求められている。

また、従来より、プラスチックからなる容器にガスバリア性を付与するために、容器の内面にガスバリア性の薄膜を設けることが行われている。このような薄膜成膜方法としては、プロセスガスをプラズマ化して化学反応させることにより容器の内面に薄膜を成膜させるプラズマ助成式CVD法（以下、単にプラズマCVD法とも記す）が知られている。

このプラズマCVD法による薄膜成膜プロセスにおいて、所望の膜質の薄膜が得られているかどうかを成膜中に把握することは不可能である。そのため従来から、プロセス（例えば真空度、印加電力、導入ガス流量等のパラメーター）を監

視しながら成膜を行い、成膜後に実際の成膜品の性能を評価して所望の膜質の薄膜が得られているかどうかを判断するという方法が通常行われている。しかしながら、実際には真空度、印加電力、導入ガス流量等のパラメーターを監視するだけでは十分ではなく、より高度なプロセス監視方法が要求されるようになってきている。

その1つの方法として、プラズマの発光をモニタリングする方法が提案されている。プラズマ診断とも呼ばれるこの方法では、プラズマの発光をモニタリングすることで、実際のプラズマの内部構造に関する情報を得ることができる。この方法を用いることにより、成膜される膜質をより正確に予測することが可能となる。

例えば、特開平1-87777号公報（特許文献3）には、プラズマから放射される水素アルファ線（H $\alpha$ ）の強度と水素ベータ線（H $\beta$ ）の強度との比率、あるいは水素アルファ線またはベータ線の強度とヘリウム放射線の強度との比率を監視することにより、プロセスが正常に動作しているかを確認する方法が提案されている。

しかしながら、特開平1-87777号公報に記載の方法の問題点としては、以下のことが挙げられる。

まず、水素アルファ線は比較的大きな強度を示すが、水素ベータ線の強度は小さく、ばらつきも大きいため、水素ベータ線の強度と他の原子種（分子種）の放射線の強度との比率を計算した場合、その結果はばらつきが大きくなり正確なプラズマの内部構造を確認することが困難であるという問題点がある。

また、水素アルファ線（H $\alpha$ ）の強度とヘリウム放射線（HeI）との強度の比率等、比較的大きな強度同士の比率をとったとしても、例えば、成膜の圧力が変動した場合には、水素アルファ線とヘリウム放射線の両方の強度が同じように変動する。そのため、成膜圧力が変化して成膜された膜の膜質が変化したとしても水素アルファ線（H $\alpha$ ）の強度とヘリウム放射線（HeI）の強度との比率は大して変化しないため、正確なプラズマの監視ができないという問題点がある。

また、プラズマのスペクトルを可視～近可視の幅広い波長範囲で測定しているため（特許文献3の図3参照）、これには特殊で複雑な分光器が必要となり、装置が高価であるという問題点がある。

特許文献 3 : 特開平 1 - 8 7 7 7 7 号公報

### 発明の開示

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、多数の基材に対して薄膜を形成する場合であっても、ガスバリア性などの性能を有する薄膜をばらつきなく安定に形成でき、さらには薄膜に柔軟性を付与することも可能な薄膜成膜方法および成膜装置を提供することを課題としている。

また本発明の他の目的は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる薄膜成膜プロセスにおいて、発生するプラズマの構造をより正確に把握することができ、成膜される薄膜が所望の膜質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる薄膜成膜プロセスの監視方法および薄膜成膜装置を提供することにある。

本発明の薄膜成膜方法は、モノマーガスと、酸化性の反応ガスとを含有する混合ガスをプラズマ化し、基材の表面に酸化物からなる薄膜を形成する薄膜成膜方法において、前記反応ガスに対する前記モノマーガスの供給流量比が少なくとも特定範囲を含むように、前記供給流量比を変化させながら混合ガスをプラズマ化する第 1 成膜工程を有することを特徴とする。

前記第 1 成膜工程では、前記供給流量比を連続的に減少させることが好ましい。

前記第 1 成膜工程における前記供給流量比の初期値が、0.02~0.2の範囲内であることが好ましい。

前記第 1 成膜工程の後に、前記供給流量比を増加させる第 2 成膜工程を有することが好ましい。

また、前記薄膜成膜方法においては、100MHz以下の高周波電力を整合機を通してから高周波電極に供給することにより、発生する反射電力を供給した高周波電力の10%以下に制御しながら、前記プラズマ化を行うことが好ましい。

本発明の成膜装置は、モノマーガスと、酸化性の反応ガスとを含有する混合ガスをプラズマ化し、一端が閉塞した筒状容器の内表面に酸化物からなる薄膜を形成する成膜装置であって、一端が閉塞し、前記筒状容器をその内側に配置可能な

筒状の高周波電極と、前記筒状容器の内側に配置され、先端部に混合ガスを発生するガス発生口が形成されたアース電極とを備えた複数の成膜チャンバと、整合機と高周波電源とを備え、高周波電力を整合してから前記高周波電極に供給可能な高周波電源部と、前記混合ガス中のモノマーガスと反応ガスとの供給流量比を制御する流量制御手段とを有し、前記複数の成膜チャンバに、1つの高周波電源部から高周波電力が供給されることを特徴とする。

前記筒状容器と前記高周波電極との間には、絶縁性材料からなる着脱自在のスペーサが設けられていてもよい。

前記ガス発生口は、直径0.5 mm以下の孔および／または幅0.5 mm以下の略矩形スリットの1つ以上からなることが好ましい。

また、前記アース電極の外表面の表面平均粗さが、5～50  $\mu\text{m}$ であるか、前記アース電極には、その外周の少なくとも一部に、着脱自在なカバー管が備えられ、該カバー管の外表面の表面平均粗さが、5～50  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、前記外表面は、金属またはセラミックが溶射され、前記表面平均粗さとしたことが好ましい。

また本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる際に、プラズマから放射される水素アルファ線線の強度および酸素放射線線の強度を測定し、これら水素アルファ線線の強度および酸素放射線線の強度と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線線の強度および酸素放射線線の強度とを比較し、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が成膜されているかどうかを判定することを特徴とする。

ここで、水素アルファ線線の強度および酸素放射線線の強度の測定は、プラズマから放射される放射線線のうち、特定波長範囲の放射線線を抽出してその強度を測定することによって行われることが望ましい。

また、水素アルファ線線の強度および酸素放射線線の強度の測定は、プラズマから放射される放射線線のうち、波長が $656 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲の放射線線の強度、および波長が $777 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲の放射線線の強度を測定することによって行われることが望ましい。

また、本発明の薄膜成膜装置は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる成膜チャンバと、成膜チャンバ内のプラズマから放射される水素アルファ線強度および酸素放射線の強度を測定する測定手段と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線強度および酸素放射線の強度を記憶する記憶手段と、測定手段にて測定された水素アルファ線強度と記憶手段に記憶された水素アルファ線強度とを比較し、測定手段にて測定された酸素放射線の強度と記憶手段に記憶された酸素放射線の強度とを比較して、測定された水素アルファ線強度および酸素放射線の強度が所定範囲内にあるかどうかを判定する判定手段とを具備することを特徴とする。

ここで、前記測定手段は、成膜チャンバ内のプラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の放射線だけを抽出するバンドパスフィルタを具備することが望ましい。

また、前記測定手段は、 $656\pm5$  nmの範囲以外の波長の放射線の透過率が1%以下である第1のバンドパスフィルタと、 $777\pm5$  nmの範囲以外の波長の放射線の透過率が1%以下である第2のバンドパスフィルタと、第1のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第1の光量センサと、第2のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第2の光量センサとを具備することが望ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、成膜装置の第1の実施例の一例を示す概略構成図である。

図2は、図1の成膜装置の具備する成膜チャンバの縦断面図である。

図3は、図1の成膜装置のアース電極に形成されたガス発生口を示す平面図である。

図4は、供給流量比を変化させる一例を時間に対して示したグラフである。

図5は、供給流量比を変化させる他の一例を時間に対して示したグラフである。

図6は、成膜装置のアース電極に形成されるガス発生口の他の例を示す平面図である。



図 7 は、成膜装置が具備するアース電極の一例を示す縦断面図である。

図 8 は、成膜チャンバの他の一例を示す縦断面図である。

図 9 は、本発明の薄膜成膜装置の一例を示す概略構成図である。

図 10 は、本発明における成膜チャンバの一例を示す断面図である。

図 11 は、本発明における監視コンピュータの一例を示す概略構成図である。

### 発明を実施するための最良の形態

#### 第 1 実施例

以下、本発明の薄膜成膜方法の第 1 の実施例について、一端が閉塞し、断面円形のプラスチック製筒状容器の内表面に酸化ケイ素からなる薄膜を形成する場合を例示し、詳細に説明する。

図 1 はこの例の薄膜成膜方法において好適に使用される成膜装置 10 の一例であって、4 台の成膜チャンバ 20 を備え、各成膜チャンバ 20 内の所定位置に筒状容器を 1 つずつ配置することにより、これら 4 個の筒状容器に対して同時に薄膜を形成可能なものである。

各成膜チャンバ 20 は図 2 に示すように、基材である筒状容器 21 をその内側に配置可能な、一端が閉塞した断面円形の筒状の高周波電極 22 と、筒状容器 21 をこの高周波電極 22 の内側の所定位置に配置した際に、筒状容器 21 の内側にその先端部が位置するように導入される管状のアース電極 23 とを備えて構成されている。

この例の高周波電極 22 は、導電性材料からなる筒部 22 a と、この筒部 22 a の一端を閉塞する導電性材料からなる蓋部 22 b とから構成されていて、蓋部 22 b は筒部 22 a に対して着脱自在となっている。

また、アース電極 23 は導電性材料から形成され、その先端部には、酸化ケイ素の薄膜を形成するためのプロセスガス、すなわちモノマーガスと酸化性の反応ガスとを含有する混合ガスを、筒状容器 21 の内側に向けて発生するガス発生口 23 a が形成されていて、基端部側からモノマーガスと反応ガスとを導入することにより、ガス発生口 23 a から混合ガスを発生するようになっている。このように、この例のアース電極 23 は、プロセスガスのガス導入管としても作用する。

また、この例においてガス発生口 23 a は、図 3 に示すように、幅 0.5 mm の 5 本の略矩形スリット 23 b からなっている。

高周波電極 22 の他方の一端には、筒状容器 21 の口部を保持する口部保持口 24 a が形成されるとともに高周波電極 22 を絶縁するセラミックなどの絶縁板 24 が備えられている。また、この絶縁板 24 を介して、成膜チャンバ 20 内を排気するためのガス排気口 25 a を有する筒状の底部 25 が設けられていて、ガス排気口 25 a に図示略の吸引ポンプなどを接続することにより、成膜チャンバ 20 内を減圧し、真空状態にできるようになっている。なお、ここで、絶縁板 24 には、筒状容器 21 と高周波電極 22 との間の空間と、筒状容器 21 の内側の空間とを、連通可能なように図示略の連通穴が形成されていて、吸引ポンプを作動させた際には、筒状容器 21 の内側の空間だけでなく、筒状容器 21 と高周波電極 22 との間の空間をも減圧できるようになっている。また、上述したアース電極 23 は、底部 25 を通してその先端部側から筒状容器 21 の内側に導入されている。

図 1 において、符号 42 は流量制御手段であって、反応ガスの流量制御を行うマスフローコントローラ 40 と、モノマーガスの流量制御を行うマスフローコントローラ 41 を、各成膜チャンバ 20 ごとに備えている。反応ガスおよびモノマーガスは、この流量制御手段 42 で流量がコントロールされた後、各成膜チャンバ 20 におけるアース電極 23 の基端部側から導入され、ガス発生口 23 a から発生するようになっている。

そして、この成膜装置 10 は、図 1 に示すように、これら 4 台の成膜チャンバ 20 に対して、同時に高周波電力を供給可能な 1 つの高周波電源部 30 を備えている。

高周波電源部 30 は、高周波電力を供給する高周波電源 31 と、この高周波電源 31 からの高周波電力を整合する整合機 32 とを備えていて、高周波電源 31 からの高周波電力を整合させ整合値を制御しながら高周波電極 22 に供給することにより、発生する反射電力を抑え、供給する高周波電力を効率的に高周波電極 22 に送り、その結果、優れたガスバリア性を有する薄膜を形成可能としたものである。

次にこの例の成膜装置 10 を使用して、4 個の筒状容器 21 に対して同時に薄膜を形成する方法の一例について説明する。

まず、各成膜チャンバ 20 における高周波電極 22 の蓋部 22b をはずし、基材である筒状容器 21 を高周波電極 22 内に入れ、絶縁板 24 に形成された口部保持口 24a にその口部を嵌合、保持させる。ついで蓋部 22b を高周波電極 22 の筒部 22a に嵌め、密封し、高周波電極 22 の一端を閉塞する。アース電極 23 は、その先端部に形成されたガス発生口 23a が筒状容器 21 の内側に位置するように配置されている。その後、図示略の吸引ポンプを作動させて、成膜チャンバ 20 内を減圧し所定の真空状態となった後に、アース電極 23 の基端部側から、流量制御手段 42 によって流量制御されたモノマーガスと反応ガスとの混合ガスを導入し、ガス発生口 23a から混合ガスを発生させる。ついで、高周波電源部 30 を作動させ、100 MHz 以下の高周波電力を整合機 32 を通し、その際の整合値を変化させることにより、発生する反射電力を供給した高周波電力の 10% 以下に制御しながら、それぞれの成膜チャンバ 20 の高周波電極 22 に供給する。その結果、各成膜チャンバ 20 の高周波電極 22 とアース電極 23 との間で混合ガスがプラズマ化し、筒状容器 21 の内表面に、酸化ケイ素からなる薄膜が形成される。

そして、この際、供給する混合ガス中の反応ガスに対するモノマーガスの流量比（供給流量比）が、少なくとも特定範囲を含むように、この特定範囲よりも大きな流量比から徐々に流量比を連続的に減少させる第 1 成膜工程を行う。このような第 1 成膜工程により、特に高いガスバリア性を備えた薄膜を、ばらつきなく安定に形成することができる。供給流量比の制御は流量制御手段 42 により行う。

ここで特定範囲とは、この例では、ガスバリア性の良好な薄膜を形成可能な供給流量比の範囲であって、形成する薄膜の種類や、使用する混合ガスの種類などによって異なる。混合ガスがモノマーガスと反応ガスとからなり、モノマーガスがヘキサメチルジシロキサンなどの有機系ケイ素化合物、反応ガスが酸素であって、酸化ケイ素の薄膜を形成する場合には、ガスバリア性の良好な薄膜を形成可能な、反応ガスに対するモノマーガスの供給流量比の特定範囲とは、0 を超え、約 0.05 までの範囲である。

よって、例えば、まず、第1成膜工程における供給流量比の初期値を、図4のグラフに示すように、上記特定範囲よりも大きい0.1に設定して混合ガスの供給を開始し、その後、高周波電源部30より高周波電力を供給し、高周波電極22とアース電極23との間で混合ガスをプラズマ化する。ついで、このようにプラズマ化しつつ流量制御手段42によりモノマーガスの流量を連続的に減少させることにより供給流量比を連続的に減少させる。そして、約5秒後には供給流量比が0.01となるまで減少させる。このようにすると、供給流量比は約5秒の間に0.1から0.01まで連続的に減少し、ガスバリア性の高い薄膜を形成可能な上記特定範囲、すなわち、0を超え0.05までの範囲となる時間が約3.5秒間生じることとなる。

このように供給流量比を連続的に変化させ、供給流量比が少なくとも特定範囲を含むように制御する方法によれば、供給流量比をあらかじめガスバリア性の良好な薄膜を形成可能な値に厳密に制御し、かつ、その供給流量比を厳密に維持しながらプラズマ化する方法にくらべて、容易に、ガスバリア性の優れた薄膜を形成することができる。また、薄膜を形成する都度、毎回一定の供給流量比に厳密に制御することは非常に困難であるが、このような方法であれば、厳密な流量制御をすることなく再現性よく薄膜を形成できるので、多量の筒状容器21に対して薄膜を形成する場合であっても、得られる薄膜の性能にばらつきがない。

なお特定範囲は、使用する混合ガスの種類、薄膜の形成目的などによって異なり、適宜設定でき、制限はない。また、供給流量比を変化させ特定範囲内とする時間についても、使用する混合ガスの種類、薄膜の形成目的などによって異なり、適宜設定でき、制限はないが、モノマーガスとしてヘキサメチルジシロキサンなどの有機系ケイ素化合物を使用し、反応ガスとして酸素を使用し、ガスバリア性の良好な酸化ケイ素からなる薄膜を形成するためには、供給流量比を上記特定範囲内に2～5秒の間保持することが好ましい。2秒未満では、十分なガスバリア性を備えた薄膜を形成できない場合があり、5秒を超えてもガスバリア性はそれ以上向上しない。

また、この例では、供給流量比を図4に示すように2段階の異なる減少速度で連続的に減少させているが、特に2段階である必要はなく、3段階以上でもよい。

し、一定の減少速度で減少させてもよい。また、供給流量比が少なくとも特定範囲を含むように、これを変化させる限りは、第1成膜工程において、供給流量比を増加させてもよいし、増加と減少とを交互に繰り返すように変化させてもよい。しかしながら、この例のように、供給流量比を連続的に減少させていく方法によれば、第1成膜工程の初期には、モノマーガス濃度が高い混合ガスがプラズマ化するので、より有機的な薄膜が基材の表面側に形成されることとなり、基材がプラスチック製である場合には、基材と薄膜との密着性が向上する。

また、この例では、第1成膜工程における供給流量比の初期値を0.1とし、それから減少させているが、好ましい供給流量比の初期値は0.02~0.2、より好ましくは0.02~0.1である。0.01未満では、供給流量比を減少させても、供給流量比が特定範囲を含むことができず、ガスバリア性の優れた薄膜を形成できない場合があり、一方、0.2を超えると、薄膜を形成するのに要する総時間が長くなる。

また、この例では、反応ガスの供給流量は略一定とし、モノマーガスの供給流量のみを減少させることにより供給流量比を変化させていて、この方法によれば、よりガスバリア性の優れた薄膜を短時間で形成可能であるが、モノマーガスの供給流量を略一定とし反応ガスの供給流量を増加させる方法、または、混合ガスの供給流量を略一定としモノマーガスの供給流量および反応ガスの供給流量の両方を変化させる方法などにより、供給流量比を減少させてもよい。なお、混合ガスの総供給流量は、吸引ポンプの能力（排気速度）によって最適値が異なるので、吸引ポンプの能力に応じて適宜設定すればよい。

また、上述したように、この例では、100MHz以下の高周波電力を、整合機32を通し、その際の整合値を変化させながら高周波電極22に供給することにより、発生する反射電力を供給した高周波電力の10%以下に制御しながらプラズマ化を行っているので、第1成膜工程において供給流量比が変化してプラズマのインピーダンスが変化した場合でも、プラズマ化に使用される実質的な高周波電力をほぼ一定に確保して、反射電力の増加による薄膜のガスバリア性低下を抑制することができる。反射電力が10%以下に維持されれば、形成される薄膜のガスバリア性はより高く維持できる。

また、この例のように酸化ケイ素の薄膜を形成する場合には、以上説明した第1成膜工程の後に、反応ガスに対するモノマーガスの供給流量比を増加させる第2成膜工程を行うことが好ましい。このような第2成膜工程を行うことによって、第1成膜工程で形成された薄膜の外側に、有機的な膜を形成し、その結果、ガスバリア性だけでなく柔軟性をも備え、筒状容器21の使用中等におけるクラックの発生しにくい薄膜を形成することができる。

ここで、反応ガスに対するモノマーガスの供給流量比を増加させる方法としては、モノマーガスの供給流量のみを増加させる方法、反応ガスの供給流量のみを減少させる方法でもよいが、図5のグラフに示すように、混合ガスとしての総供給流量は大きく変化させることなくほぼ一定に保ちつつ、モノマーガスの供給流量を増加させると同時に反応ガスの供給流量を減少させると、より柔軟性を有する薄膜が得られ、好ましい。

また、この例のようにガスバリア性の高い酸化ケイ素の薄膜に対して柔軟性を付与する際には、反応ガスに対するモノマーガスの供給流量比が最終的に、好ましくは100以上、より好ましくは1000以上、さらには、混合ガス中における反応ガスの流量をゼロとすることが好ましい。また、このような場合、第2成膜工程に要する時間は、1～3秒の範囲とすることが好ましい。

以上説明したようにこのような薄膜成膜方法は、供給流量比が少なくとも特定範囲を含むように供給流量比を連続的に変化させつつプラズマ化する第1成膜工程を有しているので、供給流量比をあらかじめガスバリア性の良好な薄膜を形成可能な範囲内に厳密に制御し、かつ、その供給流量比を厳密に維持しながらプラズマ化する方法にくらべて、ガスバリア性の優れた薄膜を、容易に、ばらつきなく形成することができる。さらに、この第1成膜工程の後に、上述の第2成膜工程を行うことにより、ガスバリア性ととも柔軟性をも備えた薄膜を形成することができる。

また、薄膜を形成する際に、特に図示例のような、複数の成膜チャンバ20に対して1つの高周波電源部30から高周波電力を供給可能な成膜装置10を使用することにより、多量の筒状容器21に対して薄膜を形成する場合であっても、高いガスバリア性を備えた薄膜を容器間のばらつきが生じることなく安定に形成

できる。さらに、このような成膜装置 10 は設備コストが低く、また、コンパクトな構成となることから好ましい。

なお、図示例の成膜装置 10 においては、アース電極 23 の先端に形成されたガス発生口 23 a は、幅が 0.5 mm の 5 本の略矩形スリット 23 b からなっているが、スリットの数、幅、間隔には特に制限はないし、形状にも特に限定はなく楕円形などであってもよい。しかしながら、ガス発生口 23 a が幅 0.5 mm 以下のスリット、または、図 6 に示すように、直径 0.5 mm 以下の孔 23 c の少なくとも 1 つ以上から形成されていると、アース電極 23 の内側と外側との差圧が大きくなり、アース電極 23 の内部における混合ガスのプラズマ化が抑制される。その結果、筒状容器 21 の内表面におけるガス発生口 23 a の近傍部分と、それ以外の部分とで、薄膜の厚さが異なることがなく、均一に形成される。

また、アース電極 23 の外表面は、その表面平均粗さ (Ra) が、5 ~ 50  $\mu$ m の範囲とされていることが好ましい。すなわち、アース電極 23 に形成されたガス発生口 23 a から混合ガスを発生させ、プラズマ化させると、筒状容器 21 の内表面だけでなく、アース電極 23 の外表面にも薄膜が形成される。ここで、アース電極 23 の外表面が、表面平均粗さ (Ra) が 5 ~ 50  $\mu$ m となるように粗化されていると、この外表面に薄膜が形成された場合であっても、その薄膜と外表面との密着性が高まるとともに、アース電極 23 が熱により膨張と収縮とを繰り返し、その結果、薄膜に応力が加わっても、その応力を小さくする効果が発現する。よって、成膜装置 10 の使用中などにアース電極 23 の外表面から酸化ケイ素の薄膜が剥がれ落ち、筒状容器 21 を汚染してしまうことを抑制できる。ここで表面平均粗さが 5  $\mu$ m 以下では、粗さが不十分であり、薄膜の剥離を十分に抑制できず、一方、50  $\mu$ m を超えると、突出した部分に異常放電を起こす場合があり、安定な成膜が行えなくなる場合がある。

また、このようにアース電極 23 の外表面が粗化されていても、アース電極 23 に形成される薄膜がある程度の厚みとなった場合には、これを定期的に除去する必要がある。したがって、より好ましくは、アース電極 23 の外周に、図 7 に示すように、外表面の表面平均粗さ (Ra) が 5 ~ 50  $\mu$ m である着脱自在なカバー管 26 を設けておき、カバー管 26 の外表面に形成された薄膜がある程度

の厚みとなった際には、新しいカバー管 2 6 と交換可能としておくことがよい。このようにカバー管 2 6 を使用することにより、カバー管 2 6 の外表面に薄膜がある程度の厚みに形成された場合でもカバー管 2 6 の交換という簡単、短時間の操作により、ただちに装置の運転を続行でき、メンテナンス性に優れる。

表面平均粗さを上記範囲とする方法としては、特に制限はなく、例えばサンドブラスト法、化学エッチング法などが挙げられる。または、アース電極 2 3 の外表面またはカバー管 2 6 の外表面に、金属またはセラミックを溶射することにより、表面平均粗さを上記範囲としてもよい。このように金属またはセラミックを溶射して形成された溶射物の表面は粗いだけでなく、その内部がポーラスな状態となるため、薄膜との密着性が非常に優れ、アース電極 2 3 またはカバー管 2 6 の外表面からの薄膜の剥離、落下を防止できる。

また、この例の成膜装置 1 0 の成膜チャンバにおいては、図 8 に示すように、筒状容器 2 1 を高周波電極 2 2 の内側に配置した際に、筒状容器 2 1 と高周波電極 2 2 との間となる位置に、絶縁性材料からなる筒状のスペーサ 2 7 を着脱自在に設けることにより、大きさや外形が異なる多種の筒状容器 2 1 に対して、薄膜を安定に形成することも可能である。

すなわち、薄膜を形成する対象の筒状容器 2 1 が直径の小さいものである場合には、比較的厚みの大きな筒状のスペーサ 2 7 を使用する。その結果、筒状容器 2 1 と高周波電極 2 2 との間の空間の体積が小さくなり、成膜チャンバ 2 0 内を短時間で真空にすることができる。また、スペーサ 2 7 を使用しても、筒状容器 2 1 は高周波電極 2 2 と同軸上に位置するため、形成される薄膜の厚みが均一となる。また、筒状容器 2 1 の断面が円形以外の形状、例えば楕円形、矩形などの場合には、内表面の断面形状が筒状容器 2 1 の外形に沿う相似形に形成されたスペーサ 2 7 を使用することにより、どのような筒状容器 2 1 に対しても、厚みが均一でガスバリア性にも優れた薄膜を形成することができる。

また、この際、スペーサ 2 7 が、高周波電極 2 2 の内表面と接するように設けられることにより、筒状容器 2 1 の内表面に効果的に薄膜を形成することができる。

さらに、このようなスペーサ 2 7 は、上述したように大きさや外形が異なる多



種の筒状容器 21 に対して薄膜を安定に形成可能であるとともに、高周波電極 22 の内表面における混合ガスによる汚染を抑制することもできる。高周波電極 22 の内表面が汚染されると、放電効率が低下する場合があるので、このようにスペーサ 27 を使用することにより、放電効率の低下を防ぎ、長期間安定な成膜が可能となる。

スペーサ 27 の材質としては、その内表面が汚染されたとしても高周波電極 22 の放電効率に影響を与えないプラスチックやセラミックが例示できるが、特に好ましくは加工性にも優れるプラスチックである。

以上説明したように、このような成膜方法によれば、供給流量比が少なくとも特定範囲を含むように、これを変化させながらプラズマ化する第 1 成膜工程を有しているので、供給流量比をあらかじめガスバリア性の良好な薄膜を形成可能な範囲内に厳密に制御し、かつ、その供給流量比を厳密に維持しながらプラズマ化する方法にくらべて、ガスバリア性の優れた薄膜を容易に形成することができる、また、多量の基材に薄膜を形成する場合であっても、ばらつきが少ない。さらに、この第 1 成膜工程の後に、上述の第 2 成膜工程を行うことにより、ガスバリア性とともに柔軟性をも備えた薄膜を形成することができる。

また、薄膜を形成する際に、特に図示例のような、複数の成膜チャンバ 20 に対して 1 つの高周波電源部 30 から高周波電力を供給可能な成膜装置 10 を使用することにより、多量の基材に対して薄膜を形成する場合であっても、高いガスバリア性を備えた薄膜を容器間のばらつきが生じることなく、より安定に、高い生産性で形成できる。さらに、このような成膜装置 10 は設備コストが低く、また、大きさもコンパクトであることから好ましい。

また、上述の薄膜成膜方法においては、基材としてプラスチック製の筒状容器 21 を例示したが、基材には制限はなく、特定の性能を安定に発現する薄膜を形成する必要のある基材であれば、ガラスなどでもよい。また、基材の形態も、容器に限定されない。

さらに、混合ガスとして、モノマーガスと反応ガスとからなるものを例示したが、さらに、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを含有していてもよい。また、酸化ケイ素からなる薄膜を形成する場合に使用されるモノマーガスとしては、す

でに例示したヘキサメチルジシロキサンその他、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどのなかから選択することができ、特に、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。しかしながら、アミノシラン、シラザンなどを使用することも可能である。

また、モノマーガスとしてトリメチルアルミニウムなどの有機金属アルミニウムなどを使用し、アルミナの薄膜を形成することもできる。

また、酸化性の反応ガスとしても、酸素その他、一酸化二窒素、二酸化炭素、オゾンなどを用いることもできる。

#### [実験例]

以下、本発明について実験例を示して具体的に説明する。

#### [実験例 1]

容量が500mlのポリエチレンテレフタレート製の断面が円形の筒状容器21を、図2に示す成膜チャンバ20内に配置し、成膜チャンバ20内を真空状態（成膜初期圧力10Pa）とした後、アース電極23（ガス導入管）の基端部側から、ヘキサメチルジシロキサン（モノマーガス）と、酸素（反応ガス）とをそれぞれマスフローコントローラで流量制御して、供給した。この際、初期のヘキサジメチルジシロキサンの供給流量は10ml/min、初期の酸素の供給流量は500ml/min（すなわち、初期の供給流量比=0.02）とした。また、アース電極23としては、その先端部のガス発生口23aが、図3に示すように、5本の幅0.5mmの略矩形スリット23bからなるものを使用した。また、このアース電極23の外周には、サンドブラスト処理により表面平均粗さ（Ra）が10 $\mu$ mとされた銅製のカバー管26を図7に示すように設けた。

ついで、この成膜チャンバ20の高周波電極22に、印可電力400Watt

で5秒間にわたって13.56MHzの高周波電力を印可して、薄膜の形成を行った。この間、酸素に対するヘキサメチルジシロキサン（HMDS）の供給流量比を表1に示すように連続的に変化させた。

その結果、筒状容器21の内側には、酸化ケイ素の薄膜が均一に形成された。さらに、以上のような操作を繰り返し、合計30個の筒状容器21に薄膜を形成し、これら容器21の酸素透過性をそれぞれ測定し、平均値と標準偏差を求めたところ、表2に示すように、酸素透過性の平均値および標準偏差がいずれも小さく、高い酸素バリア性を有する薄膜をばらつきなく形成できたことが明らかとなった。なお、酸素透過性の測定には、モダンコントロール社製のMoccon Oxitran 10/50を用い、筒状容器21の内側は25%の窒素/水素混合ガス条件、筒状容器の外側は25%の大気条件として測定した。

さらに、このような方法で数千回にわたって連続的に薄膜を形成したが、その間、カバー管26の外表面に形成された薄膜が剥離することはなかった。

#### [実験例2～10]

ヘキサメチルジシロキサン（モノマーガス）と、酸素（反応ガス）の初期の供給流量を表1に示すようにし、また、供給流量比も表1に示すように変化させた以外は、実験例1と同様にして筒状容器21の内側に酸化ケイ素からなる薄膜を形成した。さらに、各例において以上のような操作を繰り返し、合計30個の筒状容器21に薄膜を形成し、これら容器の酸素透過性を測定し、平均値と標準偏差を求めたところ、表2に示すように、酸素透過性の平均値および標準偏差がいずれも小さく、高い酸素バリア性を有する薄膜をばらつきなく形成できたことが明らかとなった。

また、これらのうち、実験例5と実験例9で得られた筒状容器21に形成された薄膜の柔軟性を評価する目的で、この容器21の内圧を7kg/cm<sup>2</sup>として2時間保持し、その後、再度酸素透過性を測定した。その結果、酸素透過性はそれぞれ、0.028fmol/s・Pa、0.023fmol/s・Paであって、第1成膜工程の後に第2成膜工程を行った実験例9では、筒状容器21の内圧を高める前後における酸素透過性の変化がなく、第2成膜工程を省略した実験例5ではわずかに酸素透過性が増加した。これは、第2成膜工程を行うことによ

り、形成される薄膜は十分な柔軟性を備えたものとなり、内圧を高め、筒状容器 21 を若干変形させた場合であっても、薄膜が変形に追従するためにクラックが発生せず、酸素バリア性が高く維持されたことによる。

#### [実験例 11]

図 1 に示すように、4 台の成膜チャンバ 20 と、これら成膜チャンバ 20 の各高周波電極 22 に高周波電力を供給する高周波電源部 30 とを備えた成膜装置 10 を使用して、4 個のポリエチレンテレフタレート製の断面円形の筒状容器 21 に対して同時に成膜を行った。アース電極 23 としては、実験例 1 と同様のものを各成膜チャンバ 20 において使用した。

モノマーガスであるヘキサジメチルジシロキサン of の初期の供給流量は各成膜チャンバ 20 において  $10 \text{ ml/min}$ 、反応ガスである酸素の初期の供給流量は各成膜チャンバ 20 において  $500 \text{ ml/min}$ （すなわち、初期の供給流量比  $= 0.02$ ）とし、その後、酸素に対するヘキサメチルジシロキサンの供給流量比をいずれも表 1 に示すように変化させた。

また、成膜初期圧力は  $10 \text{ Pa}$ 、供給する高周波電力（印可電力）は各成膜チャンバ 20 について  $400 \text{ Watt}$ （合計  $1600 \text{ Watt}$ ）とし、5 秒間  $13.56 \text{ MHz}$  の高周波電力を印可して、薄膜の形成を行った。なお、高周波電力の供給中、整合値を変化させ、常に反射電力が  $160 \text{ Watt}$  以下、すなわち、印可電力の  $10\%$  以下となるように制御した。

さらに、以上のような操作を繰り返し、各成膜チャンバ 20 において合計 30 個の筒状容器 21 に薄膜を形成し、成膜装置 10 全体として 120 個の筒状容器 21 に対して薄膜を形成した。そして、これら筒状容器 21 の酸素透過性を測定し、平均値と標準偏差を求めたところ、表 2 に示すように、酸素透過性の平均値および標準偏差がいずれも小さく、高い酸素バリア性を有する薄膜をばらつきなく形成できたことが明らかとなった。

#### [比較例 1～8]

供給流量比を表 1 に示すように一定とした以外は実験例 1 と同様にして、薄膜の形成を行い、得られた合計 30 個の筒状容器 21 に対して、酸素透過性を測定した。その結果を、実験例 1 と同様に表 2 に示す。

表 1

	供給流量[cm <sup>3</sup> /min]											
	初期値(0秒)		1秒後		2秒後		3秒後		4秒後		5秒後	
	モア- ガス	反応 ガス	モア- ガス	反応 ガス	モア- ガス	反応 ガス	モア- ガス	反応 ガス	モア- ガス	反応 ガス	モア- ガス	反応 ガス
実施例1	10	100	5	100	3	100	2	100	1	100	0	100
実施例2	20	100	10	100	6	100	4	100	2	100	0	100
実施例3	25	100	12.5	100	7.5	100	5	100	2.5	100	0	100
実施例4	5	100	2.5	100	1.5	100	1	100	0.5	100	0	100
実施例5	2	100	1	100	0.6	100	0.4	100	0.2	100	0	100
実施例6	1	100	0.5	100	0.3	100	0.2	100	0.1	100	0	100
実施例7	20	100	10	100	6	100	4	100	2	100	50	0
実施例8	25	100	12.5	100	7.5	100	5	100	2.5	100	50	0
実施例9	2	100	1	100	0.6	100	0.4	100	0.2	100	50	0
実施例10	1	100	0.5	100	0.3	100	0.2	100	0.1	100	50	0
実施例11	10	100	5	100	3	100	2	100	1	100	0	100
比較例1	0.1	100	0.1	100	0.1	100	0.1	100	0.1	100	0.1	100
比較例2	0.2	100	0.2	100	0.2	100	0.2	100	0.2	100	0.2	100
比較例3	0.5	100	0.5	100	0.5	100	0.5	100	0.5	100	0.5	100
比較例4	1	100	1	100	1	100	1	100	1	100	1	100
比較例5	2	100	2	100	2	100	2	100	2	100	2	100
比較例6	5	100	5	100	5	100	5	100	5	100	5	100
比較例7	10	100	10	100	10	100	10	100	10	100	10	100
比較例8	20	100	20	100	20	100	20	100	20	100	20	100

表 2

	酸素透過性[fmol/s・Pa]	
	平均値	標準偏差
実施例1	0.015	0.0014
実施例2	0.018	0.0015
実施例3	0.030	0.0017
実施例4	0.010	0.0011
実施例5	0.021	0.0015
実施例6	0.039	0.0016
実施例7	0.022	0.0013
実施例8	0.040	0.0017
実施例9	0.024	0.0018
実施例10	0.045	0.0021
実施例11	0.016	0.0015
比較例1	0.125	0.0098
比較例2	0.088	0.0075
比較例3	0.076	0.0068
比較例4	0.064	0.0045
比較例5	0.040	0.0041
比較例6	0.056	0.0056
比較例7	0.126	0.0112
比較例8	0.240	0.0125

表1および表2から明らかなように、反応ガスに対するモノマーガスの供給流量比を減少させながらプラズマ化する第1成膜工程により薄膜を形成した実施例では、優れた酸素バリア性を有する薄膜を多数の容器に対してばらつきなく形成できた。特に第1成膜工程の後に第2成膜工程を行った実施例では、形成された薄膜が柔軟性をも備えていることがわかった。

一方、反応ガスに対するモノマーガスの供給流量比が一定に制御された比較例では、ガスバリア性の高い薄膜を形成できる場合もあったが、形成できない場合も多く、容器間のばらつきが大きかった。

以下に本発明の第 2 の実施例について詳細に説明する。

#### ＜薄膜成膜装置＞

図 9 は、本発明の薄膜成膜装置の一例を示す概略構成図である。この薄膜成膜装置は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜（ $\text{SiO}_x$  膜）を成膜させる成膜チャンバ 111 と、成膜チャンバ 111 内のプラズマから放射される水素アルファ線線の強度および酸素放射線の強度を測定する光分光計 112（測定手段）と、成膜チャンバ 111 に設けられたガラス製のビューポート 113 から取り出した放射線を光分光計 112 に送る光ファイバ 114 と、光分光計 112 で測定された水素アルファ線線の強度および酸素放射線の強度を監視する監視コンピュータ 115 と、成膜チャンバ 111 に有機ケイ素化合物ガスおよび酸化力を有するガスを供給するガス供給手段 116、117 と、成膜チャンバ 111 内を真空にする真空ポンプ 118 と、成膜チャンバ 111 内の圧力を測定する圧力計 119 と、成膜チャンバ 111 に高周波電力を供給する高周波電源 120 とを具備して概略構成されるものである。

#### （成膜チャンバ）

成膜チャンバ 111 は、図 10 に示すように、放射線を透過できるプラスチック製の容器 121（基材）を収納可能な筒部 122 およびこの上端面に着脱自在に取り付けられる蓋部 123 からなる外部電極 124 と、筒部 122 の下端面に設けられ、容器 121 の口部を保持する保持孔 125 を有する絶縁板 126 と、筒部 122 の下端に、絶縁板 126 を覆うように設けられ、底面に排気口 127 を有する底部 128 と、成膜チャンバ 111 の外部から底部 128 側面の孔および絶縁板 126 の保持孔 125 を通って、容器 121 の内側に先端が位置するように導入されたガス導入管 129 と、筒部 122 の側壁に設けられ、光ファイバ 114 の先端部 130 が接続されるガラス製のビューポート 113 とを具備するものである。

ここで、外部電極 124 は、高周波電源 120 に接続されており、外部電極 124 を構成する筒部 122 および蓋部 123 は、高周波電源 120 から高周波電力を印加できるように導電性材料で形成されている。

また、ガス導入管 129 は、容器 121 内に有機ケイ素化合物ガスおよび酸化力を有するガスを導入するものである。さらに、ガス導入管 129 は、アースに接続されてアース電極として機能できるように、導電性材料で形成されるものである。

また、底部 128 には圧力計 119 が接続され、成膜チャンバ 111 内の圧力を測定することができる。

(測定手段)

光分光計 112 は、ビューポート 113 から取り出され、光ファイバ 114 を通って光分光計 112 に送られ、2 つに分光された放射線の一方から特定波長範囲の放射線だけを抽出する第 1 のバンドパスフィルタと、2 つに分光された放射線の他方から特定波長範囲の放射線だけを抽出する第 2 のバンドパスフィルタと、第 1 のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第 1 の光量センサと、第 2 のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第 2 の光量センサとを具備するものである。

ここで、第 1 のバンドパスフィルタは、水素アルファ線線の波長 (656 nm) およびその付近の波長の放射線だけを透過できるように、 $656 \pm 5$  nm の範囲以外の波長の放射線の透過率が 1 % 以下のものである。

また、第 2 のバンドパスフィルタは、酸素放射線の波長 (777 nm) およびその付近の波長の放射線だけを透過できるように、 $777 \pm 5$  nm の範囲以外の波長の放射線の透過率が 1 % 以下のものである。

光量センサとしては、フォトダイオード、フォトトランジスタなどの公知の光電変換素子を用いることができる。

(記憶手段、判定手段)

監視コンピュータ 115 は、図 11 に示すように、記憶部 131 (記憶手段) と、算出部 132 (判定手段) と、判定部 133 (判定手段) とを具備して概略構成されるものである。

ここで、記憶部 131 は、進行中の薄膜成膜プロセスと同じ製品について同じプロセス条件にて行われた過去の薄膜成膜プロセスにおいて、良品と判断された成膜品 (すなわち、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜) が得られたときの水素アルフ



ァー線の強度および酸素放射線の強度の平均値（または中心値）を標準値として記憶するものである。また、記憶部 1 3 1 は、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜を得ることが可能な水素アルファァー線の強度および酸素放射線の強度の範囲、すなわち、これら強度の標準値からのズレの許容範囲（閾値）を記憶するものである。なお、記憶部 1 3 1 は、RAM（Random Access Memory）のような揮発性のメモリ、ハードディスク装置、光磁気ディスク装置、フラッシュメモリ等の不揮発性のメモリ、あるいはこれらの組合せにより構成されるものとする。

算出部 1 3 2 は、進行中の薄膜成膜プロセスにおいて光分光計 1 1 2 にて測定された水素アルファァー線の強度と記憶部 1 3 1 に記憶された水素アルファァー線の標準値との差、および光分光計 1 1 2 にて測定された酸素放射線の強度と記憶部 1 3 1 に記憶された酸素放射線の標準値との差を算出するものである。

判定部 1 3 3 は、これら強度と標準値の差が記憶部 1 3 1 に記憶された許容範囲内にあるかどうかを判定するものである。

上述した監視コンピュータ 1 1 5 は、メモリおよび中央演算装置（CPU）によって構成され、上述の機能を実現するためのプログラムをメモリにロードして実行するものであってもよく、上述の機能をそれぞれ専用のハードウェアにより実現させるものであってもよい。

また、監視コンピュータ 1 1 5 には、ディスプレイタッチパネル、スイッチパネル、キーボード等の入力装置 1 3 4、CRT モニタ、液晶表示装置、プリンタ等の出力装置 1 3 5 などの周辺機器を接続してもよい。

入力装置 1 3 4 は、例えば、過去の薄膜成膜プロセスにおいて所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファァー線の強度および酸素放射線の強度の記録に基づいて決定された各強度の標準値および許容範囲を記憶部 1 3 1 に入力するためのものである。

出力装置 1 3 5 は、例えば、光分光計 1 1 2 にて測定された水素アルファァー線の強度および酸素放射線の強度、記憶部 1 3 1 に記憶された水素アルファァー線の標準値および酸素放射線の標準値、記憶部 1 3 1 に記憶された水素アルファァー線の強度の許容範囲および酸素放射線の強度の許容範囲、判定部 3 3 での判定結果、等を出力するものである。

### ＜薄膜成膜プロセスの監視方法＞

次に、薄膜成膜プロセス、およびその監視方法について図9～図11を参照しながら説明する。

薄膜成膜プロセスをはじめる前に、同じ製品について同じプロセス条件にて行われた過去の薄膜成膜プロセスにおいて、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線（強度）および酸素放射線の光量（強度）の記録に基づいた平均値（または中心値）を標準値として入力装置134から入力し、この数値を監視コンピュータ115の記憶部131に記憶させる。また、過去の薄膜成膜プロセスにおいて所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線（強度）および酸素放射線の光量（強度）の記録に基づいて決定された各光量の許容範囲を入力装置34から入力し、この数値を監視コンピュータ115の記憶部131に記憶させる。

成膜チャンバ111の蓋部123を取り外し、放射線を透過できる容器121を、容器121内にガス導入管129が挿入されるように筒部122内に入れ、絶縁板126の保持孔125に容器121の口部を嵌合、保持させる。その後、蓋部123を筒部122の上端面に取り付ける。

ついで、真空ポンプ118を作動させて、外部電極124内のガスを絶縁板126を通して排気口127から排気して成膜チャンバ111内を減圧し、所定の圧力（ほぼ真空状態）とした後、ガス供給手段116、117から成膜チャンバ111に有機ケイ素化合物ガスおよび酸化力を有するガスを供給し、ガス導入管129を通して容器121内に有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスを導入する。

ついで、高周波電源120を作動させ、高周波電力を成膜チャンバ111の外部電極124に印加することによって、外部電極124と、アース電極であるガス導入管129との間で混合ガスがプラズマ化し、容器121の内表面に酸化ケイ素薄膜が成膜される。

薄膜成膜プロセスの間、容器121内に発生したプラズマ140（図中、破線内）から放射され、透明な容器121を透過してくる放射線をビューポート113から取り出し、光ファイバ114を通して光分光計112に送る。光分光計1

1 2 に送られた放射線を 2 つに分光した後、一方の放射線を第 1 のバンドパスフィルタに通し、これを透過した水素アルファ線（強度）を第 1 の光量センサで受光して、水素アルファ線の光量（強度）を測定する。また、2 つに分光された放射線の他方を第 2 のバンドパスフィルタに通し、これを透過した酸素放射線を第 2 の光量センサで受光して、酸素放射線の光量（強度）を測定する。

光分光計 1 1 2 で測定された水素アルファ線の光量（強度）および酸素放射線の光量（強度）は、光量に応じて電圧に変換され、監視コンピュータ 1 1 5 へと出力される。

監視コンピュータ 1 1 5 に出力された各放射線の光量は、以下のように処理される。

まず、算出部 1 3 2 において、光分光計 1 1 2 にて測定された水素アルファ線の光量（強度）と記憶部 3 1 にあらかじめ記憶された水素アルファ線の標準値との差、および光分光計 1 2 にて測定された酸素放射線の光量（強度）と記憶部 1 3 1 にあらかじめ記憶された酸素放射線の標準値との差を算出する。

ついで、判定部 1 3 3 において、これら光量と標準値との差が記憶部 1 3 1 に記憶された許容範囲内にあるかどうかを判定する。

判定部 1 3 3 での判定結果は、光分光計 1 1 2 にて測定された水素アルファ線の光量（強度）および酸素放射線の光量（強度）、記憶部 1 3 1 に記憶された水素アルファ線の標準値および酸素放射線の標準値、記憶部 1 3 1 に記憶された水素アルファ線の強度の許容範囲および酸素放射線の強度の許容範囲、等と合わせて、出力装置 1 3 5 に出力される。また、判定部 1 3 3 での判定の結果、各放射線の光量と標準値との差が記憶部 1 3 1 に記憶された許容範囲を超えた場合には、アラーム、ランプ等を作動させることによって、作業者にプラズマからの放射線の異常を知らせるようにしてもよい。

薄膜成膜プロセスにおいて使用される有機ケイ素化合物としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テト

ラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

酸化力を有するガスとしては、例えば、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、オゾン等が挙げられる。また、キャリアガスとして、アルゴン、ヘリウムなどを有機ケイ素化合物ガスや酸化力を有するガスに混合することもできる。

以上説明した薄膜成膜プロセスの監視方法にあっては、薄膜成膜プロセス中にプラズマから放射される水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度を測定し、測定された各強度を、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度と比較していることで、プロセスが正常に動作しているか（プラズマ構造が正常か）を確実に把握することが可能となる。また、成膜される薄膜が所望の膜質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

すなわち、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させた場合には、様々な励起種がプラズマ内に存在するため、それぞれに特有の放射線が放射される。それらには、水素アルファ線、酸素放射線のみならず、水素ベータ線、水素ガンマ線、SiO放射線、CH<sub>3</sub>放射線などの放射線が含まれる。しかしながら、容器121内に発生したプラズマの放射線の光量（強度）を測定する場合には、放射線は容器121を透過し、さらに比較的小さなガラス製のビューポート113、光ファイバ114等を通して光分光計112に導入されるため、その経路で放射線の強度は減衰する。そのために、水素ベータ線、水素ガンマ線、SiO放射線、CH<sub>3</sub>放射線等のもともと強度の低い励起種の強度を測定する場合には、計測誤差が大きくなってしまう。したがって、強度の比較的高い水素アルファ線、酸素放射線の強度を監視することによって、プラズマ構造が正常かを確実に把握することが可能となる。

また、水素アルファ線および酸素放射線の2種類の強度を測定しているので、薄膜成膜プロセスの各パラメーター（成膜圧力、印加電力、有機ケイ素化合物ガスおよび酸化力を有するガスの流量等）の異常を確実に検知することが可能である。すなわち、各パラメーターのどれか1つにでも異常が発生した場合、その異常は水素アルファ線の強度または酸素放射線の強度の少なくとも一方の異常とし

て現れるので、確実にプロセスの異常を検知することが可能である。

また、本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法と、プロセス条件（例えば真空度、印加電力、導入ガス流量等のパラメーター）の監視とを併用することによって、より確実にプロセスの異常を検知することが可能である。

また、以上説明した薄膜成膜装置にあっては、成膜チャンバ 1 1 1 内のプラズマから放射される水素アルファ線強度および酸素放射線の強度を測定する分光計 1 2 1 と、分光計 1 2 1 にて測定された水素アルファ線強度と記憶部 1 3 1 に記憶された水素アルファ線強度とを比較し、分光計 1 2 1 にて測定された酸素放射線の強度と記憶部 1 3 1 に記憶された酸素放射線の強度とを比較して、測定された水素アルファ線強度および酸素放射線の強度が許容範囲内にあるかどうかを判定する判定部 3 3 とを具備しているため、プロセスが正常に動作しているか、すなわちプラズマ構造が正常かを確実に把握することが可能である。また、成膜される薄膜が所望の膜質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

なお、本発明の薄膜成膜装置は、図示例のものに限定はされず、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる成膜チャンバと、成膜チャンバ内のプラズマから放射される水素アルファ線強度および酸素放射線の強度を測定する測定手段と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線強度および酸素放射線の強度を記憶する記憶手段と、測定手段にて測定された水素アルファ線強度と記憶手段に記憶された水素アルファ線強度とを比較し、測定手段にて測定された酸素放射線の強度と記憶手段に記憶された酸素放射線の強度とを比較して、測定された水素アルファ線強度および酸素放射線の強度が所定範囲内にあるかどうかを判定する判定手段とを具備するものであればよい。

例えば、測定手段は、図示例の分光計 1 2 1 に限定はされず、水素アルファ線強度および酸素放射線の強度を測定できるものであれば、どのようなものであってもよい。ただし、成膜チャンバ内のプラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の光だけを抽出するバンドパスフィルタを用いれば、測定手段

を簡略化でき、測定手段が安価になるので、このようなバンドパスフィルタを具備する測定手段が好ましい。

また、バンドパスフィルタも、プラズマから放射される放射線のうち、水素アルファ線または酸素放射線を抽出できるものであればよい。

また、ビューポート 113 は、図示例ではプラズマ 140 を水平方向に横断するように観察しているが、プラズマ 140 を真上から観察するように蓋部 123 に設けてもよく、プラズマ 140 を斜め上方から斜め下方に向かって観察するように筒部 122 に傾斜させて設けてもよい。縦長の筒状の容器内においてプラズマから放射される放射線を取り出す場合は、放射線の光量（強度）が高くなることから、プラズマを斜め上方から斜め下方に向かって観察するように設けることが好ましい。

また、図示例の監視コンピュータ 115 における判定手段は、測定された水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度と、記憶部 131 に記憶された各放射線の標準値との差を算出し（算出部 132）、これら強度と標準値の差が記憶部 131 に記憶された許容範囲内にあるかどうかを判定する（判定部 133）ものであるが、本発明における判定手段はこれに限定はされない。例えば、記憶部 131 に、現在の薄膜成膜プロセスと同じ製品について同じプロセス条件にて行われた過去の薄膜成膜プロセスにおいて所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度の上限値および下限値を記憶させ、放射線の強度と標準値との差を求めることなく、判定手段にて、測定された水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度が上限値と下限値との間に入っているかどうかを判定させてもよい。

また、記憶部 131 に記憶された水素アルファ線および酸素放射線の標準値が、プロセスの経過によって変動している、すなわちプロセスの開始直後、途中、および終了直前で各放射線の強度が一定ではなく変動する場合は、プロセスの経過時間ごとに各放射線の標準値を記憶部 131 に記憶させ、プロセスの経過時間ごとに標準値に対する許容範囲を設定してもよい。

また、本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法においては、必ずしも監視コンピュータ 115 を用いる必要はなく、測定された水素アルファ線の強度および酸

素放射線の強度を光分光計 121 からモニタなどの出力装置に直接出力し、出力結果を作業者が監視して、作業者がこれら放射線の強度と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線線の強度および酸素放射線の強度とを比較し、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が成膜されているかどうかを判定するようにしても構わない。

また、本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法は、高周波を用いた薄膜成膜プロセスに限定はされず、マイクロ波を用いた薄膜成膜プロセスにも適用可能である。

また、本発明において薄膜を成膜させる基材は、図示例の放射線を透過可能なプラスチック製の容器 121 に限定はされず、本発明は、プラスチック、ガラス、または金属からなる容器、フィルム、シート等の各種基材に適用可能である。

#### 実験例

以下に本発明の実験例を示す。

図 9 ～ 図 11 に示す薄膜成膜装置を用いて、容量が 500 ml のポリエチレンテレフタレート製の容器 21 の内表面に酸化ケイ素薄膜の成膜を行った。プロセスガスとしては、ヘキサメチルジシロキサン（以下、HMDSO と記す）と酸素との混合ガスを用いた。

#### （標準値の測定）

真空ポンプ 118 を作動させて成膜チャンバ 11 内を減圧し、所定の成膜圧力（10 Pa）とした後、ガス供給手段 116, 117 から成膜チャンバ 11 に HMDSO および酸素を供給し、ガス導入管 129 を通して容器 121 内に混合ガスを導入した。ここで、HMDSO 流量を 2 sccm、酸素流量を 100 sccm とした。

ついで、高周波電源 120 を作動させ、13.56 MHz の高周波を印加電力 200 watt にて成膜チャンバ 11 の外部電極 124 に 10 秒間印加することによって、外部電極 124 と、アース電極であるガス導入管 129 との間で混合ガスをプラズマ化させ、容器 121 の内表面に酸化ケイ素薄膜を成膜した。

薄膜成膜プロセスの間、容器 121 内に発生したプラズマ 140 から放射され、透明な容器 121 を透過してくる放射線を、直径 10 mm のガラス製のビューポート 113 から取り出し、φ6 mm、長さ 2 m の光ファイバ 114 を通して光分

光計 1 1 2 に送った。光分光計 1 1 2 に送られた放射線を 1 2 つに分光した後、一方の放射線を中心波長が 6 5 6 nm の第 1 のバンドパスフィルタに通し、これを透過した水素アルファ線（H $\alpha$ ）を第 1 の光量センサで受光して、水素アルファ線の光量（強度）を測定した。また、2 つに分光された放射線の他方を中心波長が 7 7 7 nm の第 2 のバンドパスフィルタに通し、これを透過した酸素放射線（O $\alpha$ ）を第 2 の光量センサで受光して、酸素放射線の光量（強度）を測定した。光量センサからは、光量に応じて 0 ～ 5 V の電圧が出力されるようにした。

また、成膜された薄膜の膜質（酸素バリア性）を評価するため、成膜された容器 1 2 1 の酸素透過度の測定をモコン法を用いて行った。具体的には、モダンコントロール社製の Mocon Oxitran 10/50 を用い、容器 1 2 1 の内側を 2 5℃、9 0 % の窒素と水素との混合ガス条件、容器 1 2 1 の外側を 2 5 1℃、6 5 % の大気条件として測定した。

プロセスの各パラメーター（条件）、測定された水素アルファ線の光量、酸素放射線の光量、および成膜された容器 1 2 1 の酸素透過度を表 3 ～ 表 6 に示す。

以上の条件で成膜された容器 1 2 1 は、酸素透過度が十分に低く、良好な薄膜の膜質を有していることがわかった。さらに、同条件で薄膜成膜プロセスを繰り返し行ったところ、水素アルファ線の光量が 3. 0 ～ 3. 4 V の範囲、および酸素放射線の光量が 3. 0 ～ 3. 4 V の範囲にあるとき、所望の膜質（酸素バリア性）の薄膜が得られることがわかった。したがって、水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量の標準値を 3. 2 V、許容範囲を  $\pm 2$  V と決定した。

（HMD SO 流量変動による光量変化）

ついで、HMD SO 流量を標準の 2 (s c c m) から 1、5、1 0 (s c c m) に変動させたときの水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量の変化、および薄膜の膜質の変化を確認した。結果を表 3 に示す。

得られた水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量は、HMD SO 流量の変動をよく反映しており、各放射線の光量より膜質を示す 1 つの指標である酸素バリア性のある程度予測することが可能であった。

表 3



HMDSO 流量	酸素流量	印加電力	成膜圧力	水素アルファ 線光量	酸素放射線 光量	酸素透過度
(sccm)	(sccm)	(watt)	(Pa)	(V)	(V)	(fmol/pkg s Pa)
1	100	200	10	2.8	3.3	0.032
2(標準)	100	200	11	3.2	3.2	0.012
5	100	200	13	2.8	2.8	0.043
10	100	200	15	3.4	2.5	0.054

(酸素流量変動による光量変化)

ついで、酸素流量を標準の100(sccm)から50、200(sccm)に変動させたときの水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量の変化、および薄膜の膜質の変化を確認した。結果を表4に示す。

得られた水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量は、酸素流量の変動をよく反映しており、各放射線の光量より膜質を示す1つの指標である酸素バリア性のある程度予測することが可能であった。

表 4

HMDSO 流量	酸素流量	印加電力	成膜圧力	水素アルファ 線光量	酸素放射線 光量	酸素透過度
(sccm)	(sccm)	(watt)	(Pa)	(V)	(V)	(fmol/pkg s Pa)
2	50	200	8	3.3	3.3	0.021
2	100 (標準)	200	11	3.2	3.2	0.012
2	200	200	14	3.3	3.0	0.042

(印加電力変動による光量変化)

ついで、印加電力を標準の200(watt)から100、300(watt)に変動させたときの水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量の変化、および薄膜の膜質の変化を確認した。結果を表5に示す。

得られた水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量は、印加電力の変動をよく反映しており、各放射線の光量より膜質を示す1つの指標である酸素バリア性のある程度予測することが可能であった。

表 5

HMDSO 流量	酸素流量	印加電力	成膜圧力	水素アルファ 線光量	酸素放射線 光量	酸素透過度
(sccm)	(sccm)	(watt)	(Pa)	(V)	(V)	(fmol/pkg s Pa)
2	100	100	11	2.9	2.9	0.033
2	100	200 (標準)	11	3.2	3.2	0.012
2	100	300	11	3.2	3.4	0.012

(成膜圧力変動による光量変化)

ついで、真空ポンプ118の運転条件を変えて成膜圧力を標準の10 (Pa) から20、50 (Pa) に変動させたときの水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量の変化、および薄膜の膜質の変化を確認した。結果を表6に示す。

得られた水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量は、成膜圧力の変動をよく反映しており、各放射線の光量より膜質を示す1つの指標である酸素バリア性のある程度予測することが可能であった。

表 6

HMDSO 流量	酸素流量	印加電力	成膜圧力	水素アルファ 線光量	酸素放射線 光量	酸素透過度
(sccm)	(sccm)	(watt)	(Pa)	(V)	(V)	(fmol/pkg s Pa)
2	100	200	11(標準)	3.2	3.2	0.012
2	100	200	20	3.8	3.9	0.042
2	100	200	50	3.9	4.1	0.098

産業上の利用の可能性

以上説明したように本発明の薄膜成膜方法によれば、供給流量比が少なくとも特定範囲を含むように、この供給流量比を制御する第1成膜工程を有しているので、供給流量比をあらかじめガスバリア性の良好な薄膜を形成可能な範囲内に厳密に制御し、かつ、その供給流量比を厳密に維持しながらプラズマ化する方法にくらべて、ガスバリア性などの性能に優れた薄膜を、容易に、ばらつきなく形成することができる。さらに、この第1成膜工程の後に第2成膜工程を行うことにより、ガスバリア性ととも柔軟性をも備えた薄膜を形成することができる。

また、本発明の成膜装置によれば、複数の成膜チャンバに対して1つの高周波電源部から高周波電力を供給可能であるので、多数の基材に対して、一定の性能を有する薄膜をばらつきなく安定に形成でき、かつ、設備コストが低く、また、コンパクトである。

また本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法によれば、水素アルファ線強度および酸素放射線の強度をプロセス中に測定し、しかも、これら強度を、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線強度および酸素放射線の強度と比較するので、発生するプラズマの構造をより正確に把握することができ、成膜される薄膜の膜質が所望の性質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

また、プラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の放射線を抽出してその強度を測定すれば、簡略化された、安価な測定装置で測定が可能である。

また、本発明の薄膜成膜装置は、上記の構成とすることで、発生するプラズマの構造をより正確に把握することができ、成膜される薄膜の膜質が所望の性質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

また、成膜チャンバ内のプラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の光だけを抽出するバンドパスフィルタを用いれば、測定手段を簡略化でき、測定手段が安価になる。

本発明により、有機ケイ素化合物ガスと酸素等の酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させるプラズマCVD法による薄膜成膜プロセスにおいて、発生するプラズマの構造をより正確に把握することができ、成膜される薄膜の膜質が所望の性質を有するものであるか

どうかをプロセス中に判断することができる。

## 請求の範囲

1. モノマーガスと、酸化性の反応ガスとを含有する混合ガスをプラズマ化し、基材の表面に酸化物からなる薄膜を形成する薄膜成膜方法において、

前記反応ガスに対する前記モノマーガスの供給流量比が少なくとも特定範囲を含むように、前記供給流量比を変化させながら混合ガスをプラズマ化する第1成膜工程を有することを特徴とする薄膜成膜方法。

2. 前記第1成膜工程では、前記供給流量比を連続的に減少させることを特徴とする請求項1に記載の薄膜成膜方法。

3. 前記第1成膜工程における前記供給流量比の初期値が、0.02～0.2の範囲内であることを特徴とする請求項2に記載の薄膜成膜方法。

4. 前記第1成膜工程の後に、前記供給流量比を増加させる第2成膜工程を有することを特徴とする請求項2または3に記載の薄膜成膜方法。

5. 100MHz以下の高周波電力を整合機を通してから高周波電極に供給することにより、発生する反射電力を供給した高周波電力の10%以下に制御しながら、前記プラズマ化を行うことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の薄膜成膜方法。

6. モノマーガスと、酸化性の反応ガスとを含有する混合ガスをプラズマ化し、一端が閉塞した筒状容器の内表面に酸化物からなる薄膜を形成する成膜装置であって、

一端が閉塞し、前記筒状容器をその内側に配置可能な筒状の高周波電極と、前記筒状容器の内側に配置され、先端部に混合ガスを発生するガス発生口が形成されたアース電極とを備えた複数の成膜チャンバと、

整合機と高周波電源とを備え、高周波電力を整合してから前記高周波電極に供

給可能な高周波電源部と、

前記混合ガス中のモノマーガスと反応ガスとの供給流量比を制御する流量制御手段とを有し、

前記複数の成膜チャンバに、1つの高周波電源部から高周波電力が供給されることを特徴とする成膜装置。

7. 前記筒状容器と前記高周波電極との間に、絶縁性材料からなる着脱自在のスペーサが設けられていることを特徴とする請求項6に記載の成膜装置。

8. 前記ガス発生口は、直径0.5mm以下の孔および／または幅0.5mm以下のスリットの1つ以上からなることを特徴とする請求項6または7に記載の成膜装置。

9. 前記アース電極の外表面の表面平均粗さは、5～50 $\mu$ mであることを特徴とする請求項6ないし8のいずれかに記載の成膜装置。

10. 前記アース電極には、その外周の少なくとも一部に、着脱自在なカバー管が備えられ、該カバー管の外表面の表面平均粗さが、5～50 $\mu$ mであることを特徴とする請求項6ないし8のいずれかに記載の成膜装置。

11. 前記外表面は、金属またはセラミックが溶射され、前記表面平均粗さとされていることを特徴とする請求項9または10に記載の成膜装置。

12. 有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる際に、

プラズマから放射される水素アルファ線強度および酸素放射線の強度を測定し、

これら水素アルファ線強度および酸素放射線強度と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線強度お

よび酸素放射線の強度とを比較し、

所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が成膜されているかどうかを判定することを特徴とする薄膜成膜プロセスの監視方法。

1 3. 水素アルファ線線の強度および酸素放射線の強度の測定が、プラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の放射線を抽出してその強度を測定することによって行われることを特徴とする請求項 1 2 記載の薄膜成膜プロセスの監視方法。

1 4. 水素アルファ線線の強度および酸素放射線の強度の測定が、プラズマから放射される放射線のうち、波長が  $656 \pm 5$  nm の範囲の放射線の強度、および波長が  $777 \pm 5$  nm の範囲の放射線の強度を測定することによって行われることを特徴とする請求項 1 2 記載の薄膜成膜プロセスの監視方法。

1 5. 有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる成膜チャンバと、

成膜チャンバ内のプラズマから放射される水素アルファ線線の強度および酸素放射線の強度を測定する測定手段と、

あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線線の強度および酸素放射線の強度を記憶する記憶手段と、

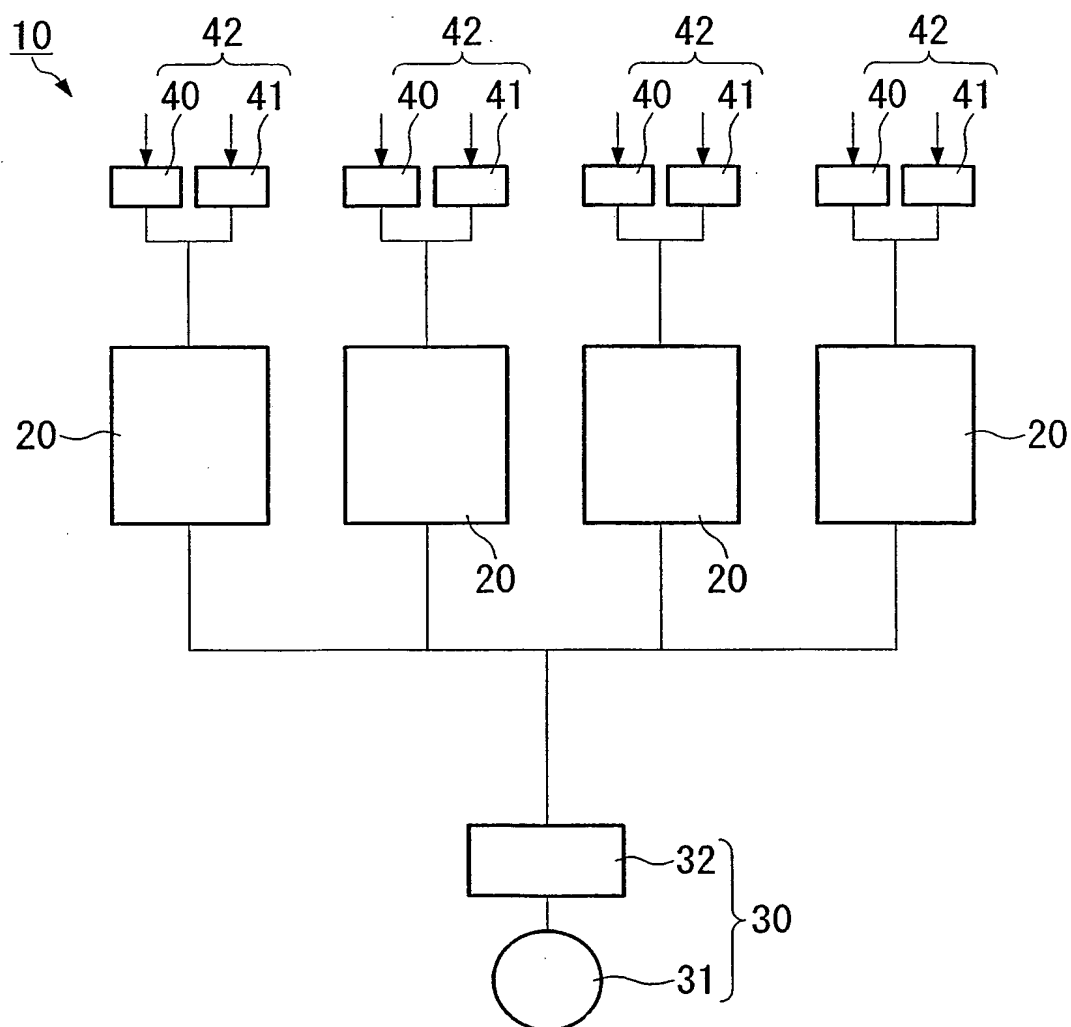
測定手段にて測定された水素アルファ線線の強度と記憶手段に記憶された水素アルファ線線の強度とを比較し、測定手段にて測定された酸素放射線の強度と記憶手段に記憶された酸素放射線の強度とを比較して、測定された水素アルファ線線の強度および酸素放射線の強度が所定範囲内にあるかどうかを判定する判定手段とを具備することを特徴とする薄膜成膜装置。

1 6. 前記測定手段が、成膜チャンバ内のプラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の放射線だけを抽出するバンドパスフィルタを具備することを特徴とする請求項 1 5 記載の薄膜成膜装置。

17. 前記測定手段が、 $656 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲以外の波長の放射線の透過率が1%以下である第1のバンドパスフィルタと、 $777 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲以外の波長の放射線の透過率が1%以下である第2のバンドパスフィルタと、第1のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第1の光量センサと、第2のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第2の光量センサとを具備することを特徴とする請求項15記載の薄膜成膜装置。

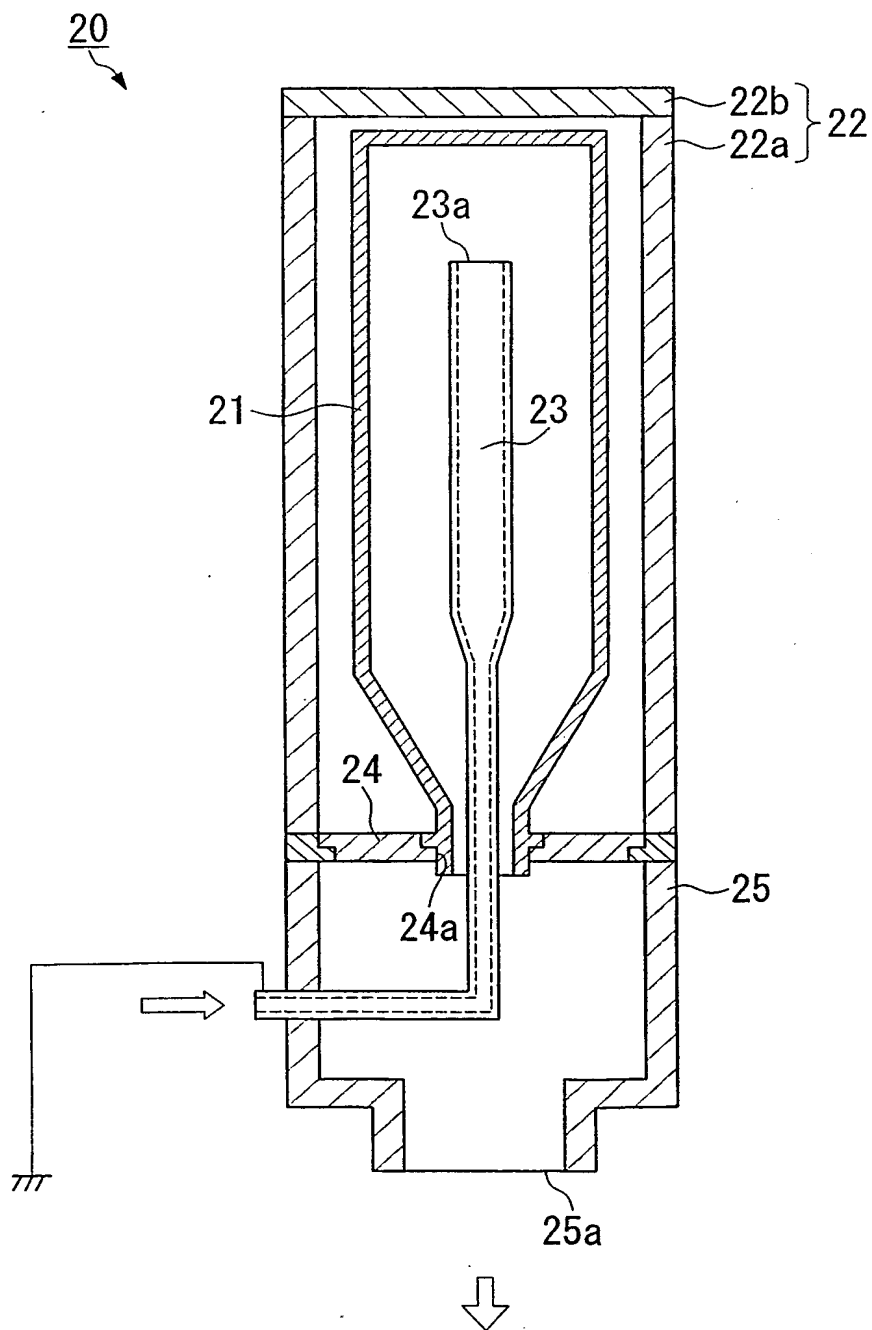


FIG. 1



THIS PAGE BLANK (USP 10)

FIG. 2



**THIS PAGE BLANK (USP10,**

FIG. 3

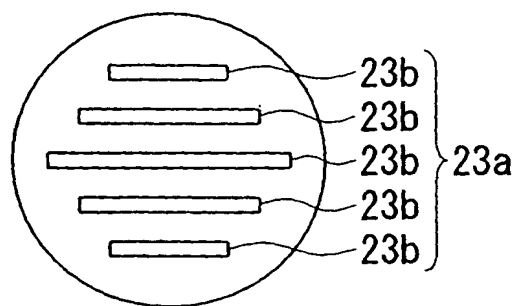
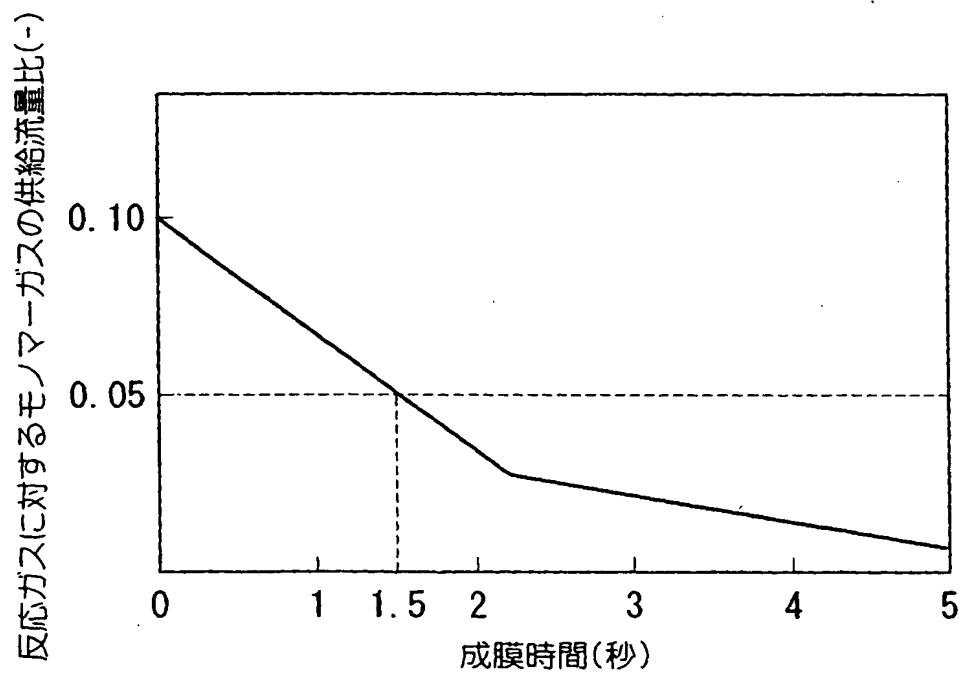


FIG. 4



THIS PAGE BLANK (USFIC)

FIG. 5

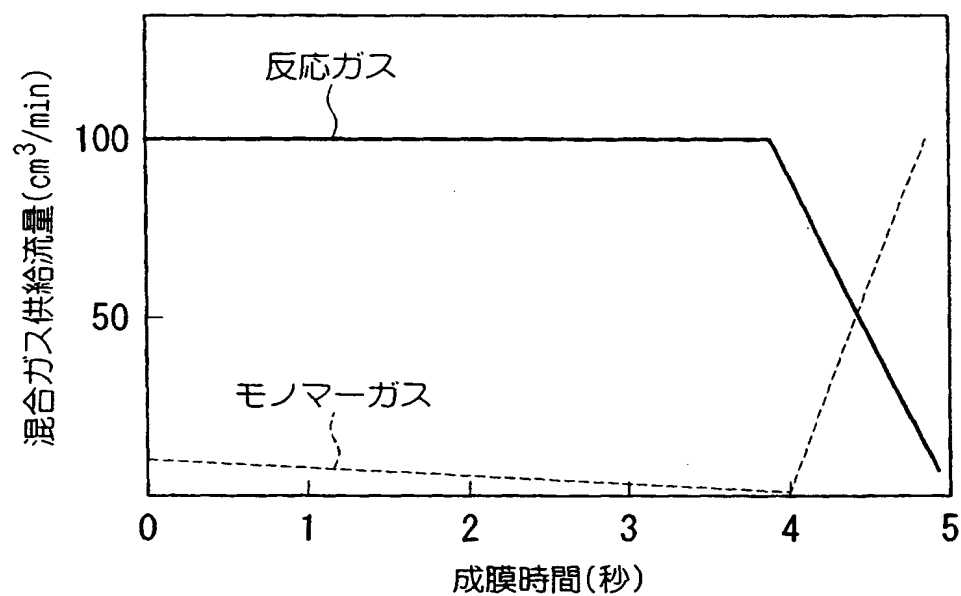
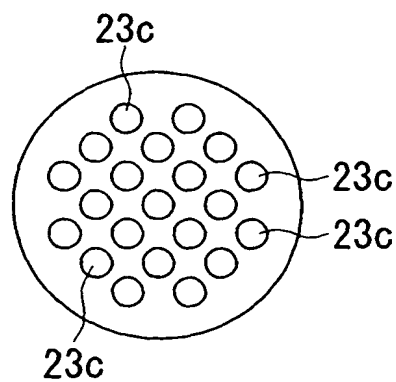


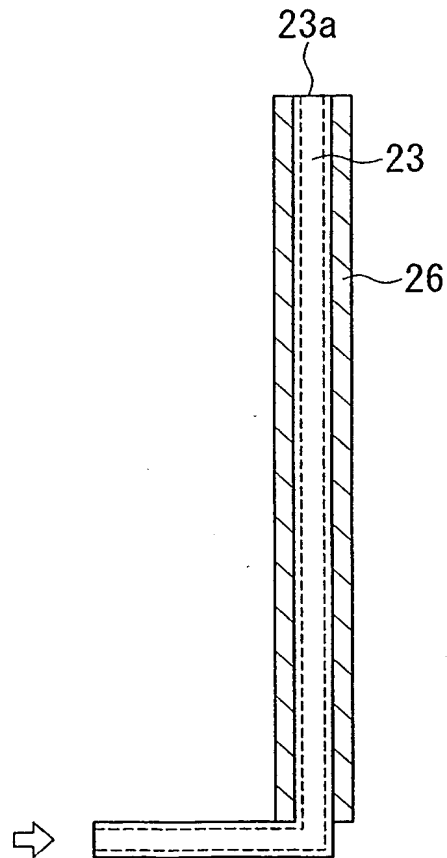
FIG. 6



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

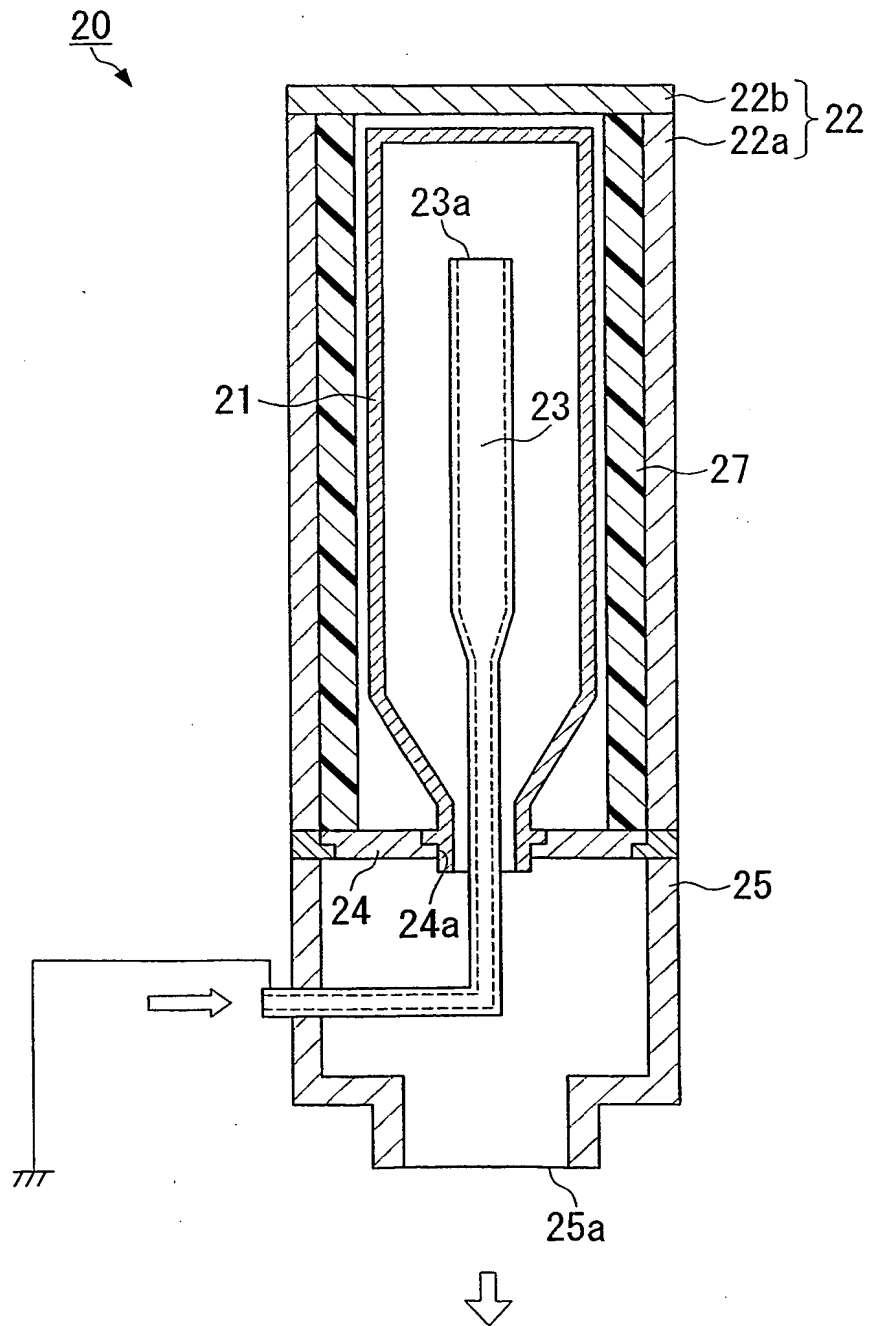


FIG. 7



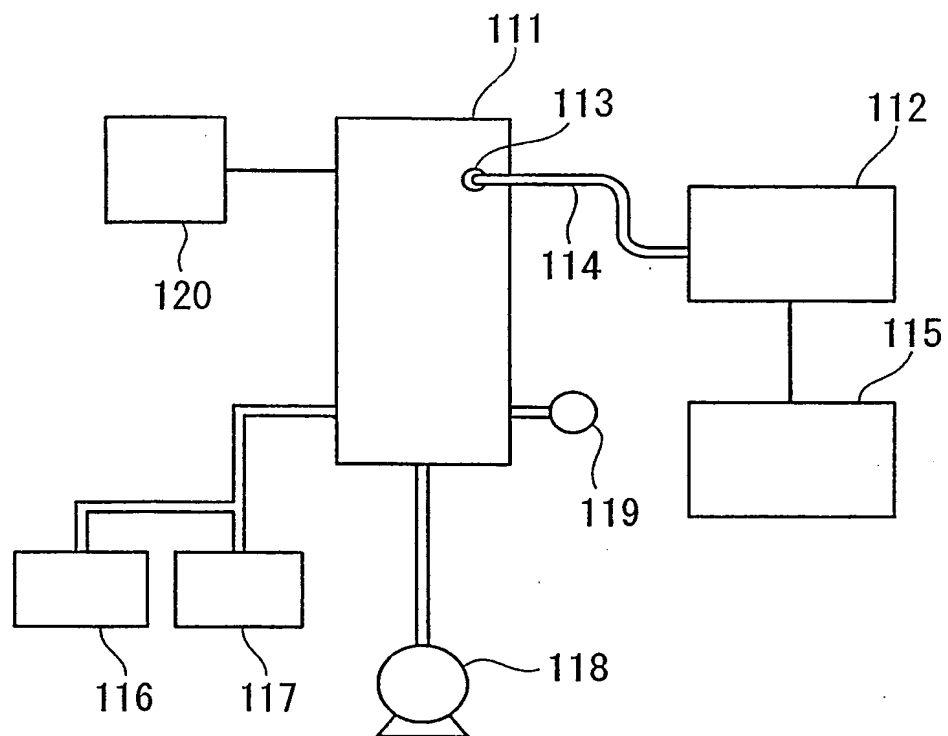
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG. 8



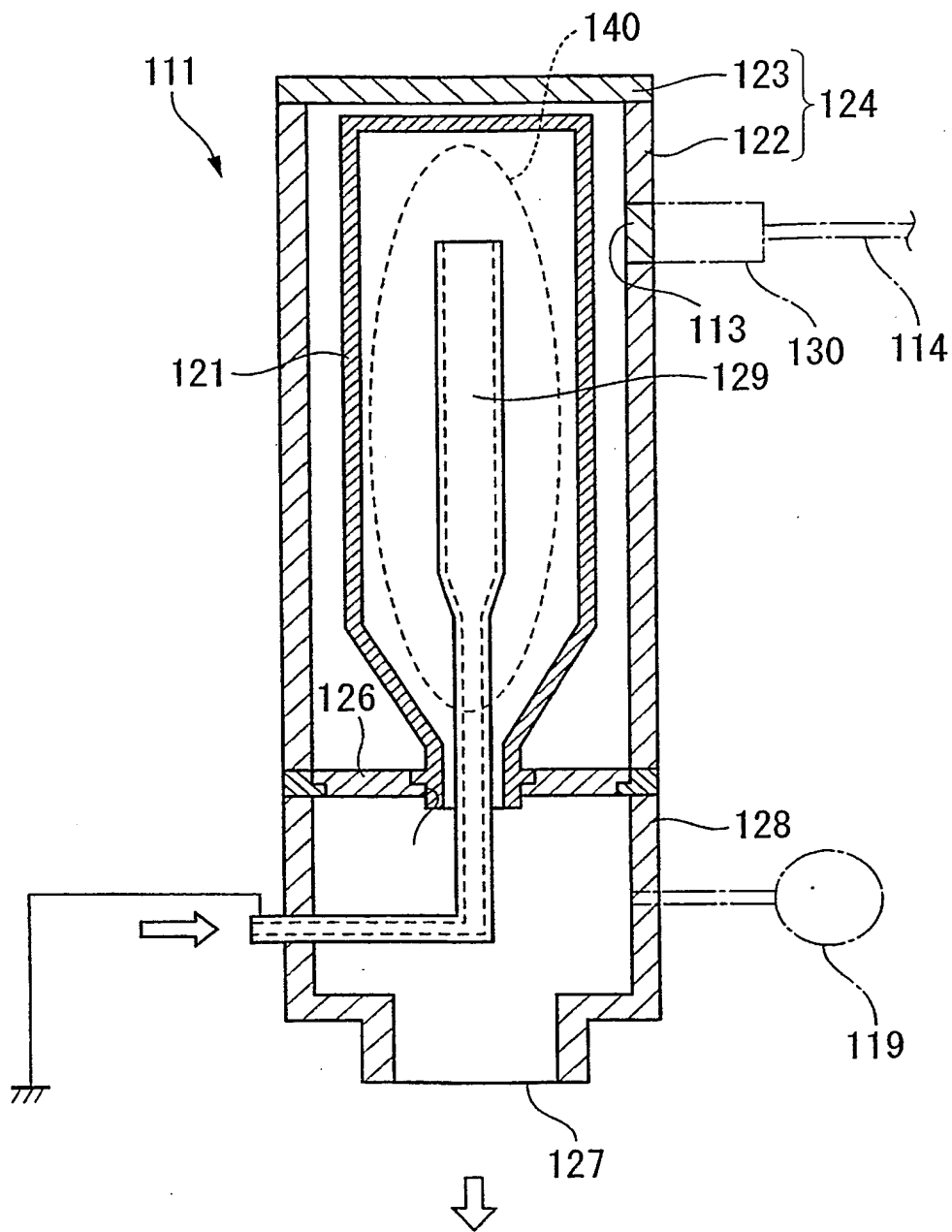
**THIS PAGE BLANK (USPTO,**

FIG. 9



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

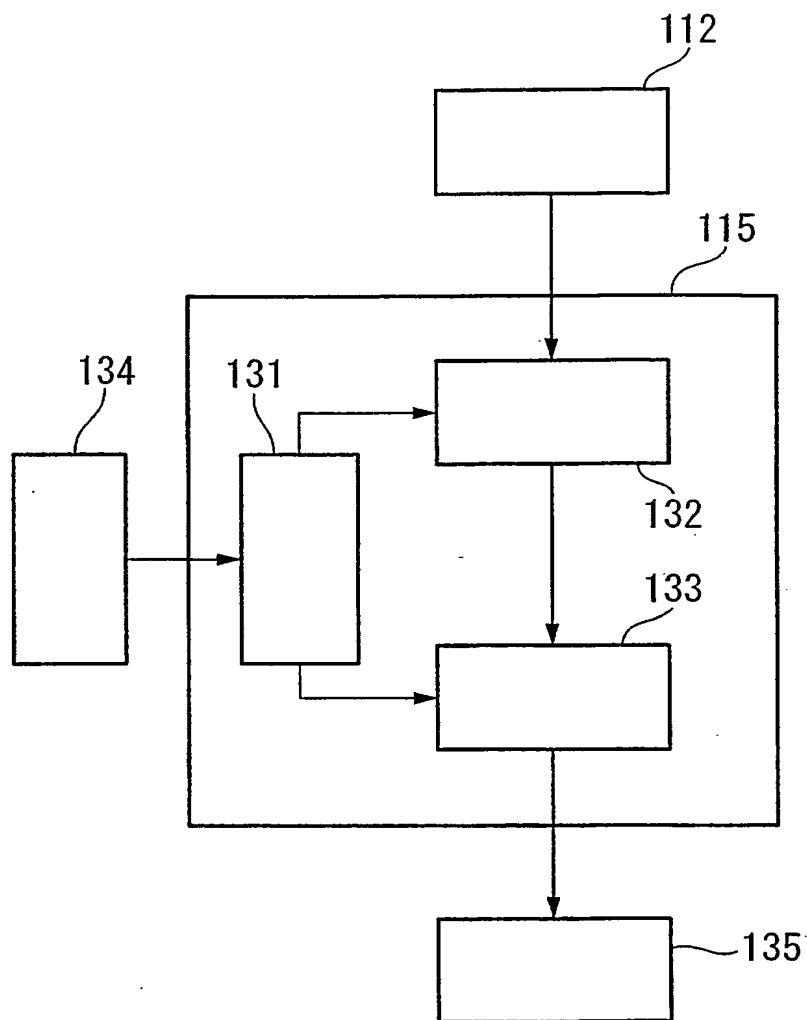
FIG. 10



**THIS PAGE BLANK (USP 10,**



FIG. 11



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12334

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/505, C23C16/52, C23C16/42, C08J7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/00-16/56, H01L21/205, H01L21/31, H01L21/302

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	EP 0741196 A1. (SIEMENS AG.), 06 November, 1996 (06.11.96), Full text & US 5965203 A1 & JP 08-306685 A	1-3 5-11 4
Y	JP 08-316214 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 November, 1996 (29.11.96), Full text (Family: none)	5
Y	JP 2001-220679 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 14 August, 2001 (14.08.01), Claims 4, 9, 10 (Family: none)	6-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 December, 2003 (25.12.03)Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-181570 A (Toshiba Corp.), 06 July, 1999 (06.07.99), Par. Nos. [0010] to [0011]; Claims (Family: none)	9-11
A	EP 0469926 A1 (THE BOC GROUP, INC.), 05 February, 1992 (05.02.92), Full text & CA 2048168 A1 & JP 06-108255 A	12-17
A	EP 0299752 A2 (THE BOC GROUP, INC.), 18 January, 1989 (18.01.89), Full text & US 4888199 A1 & JP 01-087772 A	12-17
A	EP 0299754 A2 (THE BOC GROUP, INC.), 18 January, 1989 (18.01.89), Full text & US 5904952 A1 & JP 01-087772 A	12-17
A	JP 62-089869 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 24 April, 1987 (24.04.87), Claims (Family: none)	12-17
A	JP 62-093382 A (Mitsubishi Electric Corp.), 28 April, 1987 (28.04.87), Page 3, lower left column (Family: none)	12-17

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/12334

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/505, C23C16/52, C23C16/42, C08J7/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/00-16/56, H01L21/205, H01L21/31, H01L21/302

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 0741196 A1 (SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT) 1996. 11. 06,	1-3
Y	全文, & US 5965203 A1, & JP 08-306685 A	5-11
A		4
Y	JP 08-316214 A (松下電器産業株式会社) 1996. 11. 29,	5
	全文, (ファミリーなし)	
Y	JP 2001-220679 A (凸版印刷株式会社) 2001. 08. 14,	6-11
	特許請求の範囲の請求項 4, 請求項 9, 請求項 10,	
	(ファミリーなし)	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 12. 03

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘



4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-181570 A (株式会社東芝) 1999. 07. 06, [0010]～[0011]段落、特許請求の範囲, (ファミリーなし)	9-11
A	EP 0469926 A1 (THE BOC GROUP, INC.) 1992. 02. 05, 全文, & CA 2048168 A1, & JP 06-108255 A	12-17
A	EP 0299752 A2 (THE BOC GROUP, INC.) 1989. 01. 18, 全文, & US 4888199 A1, & JP 01-087777 A	12-17
A	EP 0299754 A2 (THE BOC GROUP, INC.) 1989. 01. 18, 全文, & US 5904952 A1, & JP 01-087772 A	12-17
A	JP 62-089869 A (住友電気工業株式会社) 1987. 04. 24, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	12-17
A	JP 62-093382 A (三菱電機株式会社) 1987. 04. 28, 第3頁左下欄, (ファミリーなし)	12-17